



تأثیر افزایش نانوذرات TiO_2 در سینتیک تخریب فتوکاتالیتیکی پلی وینیل پیرولیدون در حالت محلول

ناصر صادق پور اورنگ

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

n-sadeghpour@iau-ahar.ac.ir

رضا عبدالمهی

دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

r.abdollahi@tabrizu.ac.ir

شریف حضرتی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر - ایران

چکیده:

در این کار پژوهشی، تخریب فتوکاتالیتیکی پلی وینیل پیرولیدون در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) مورد مطالعه قرار گرفته است. یک منبع ۶۰ وات از نور ماوراء بنفش برای تخریب نمونه‌ها استفاده شده است و به طور پیوسته نمونه‌ها تحت تابش UV با توان ۳۰ و ۶۰ وات قرار گرفته‌اند. تحقیقات به عمل آمده نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات TiO_2 به محلول واکنش میزان تخریب آن افزایش می‌یابد. برای بررسی سینتیک تخریب از یک مدل سینتیکی استفاده شده است که بر اساس تغییرات ویسکوزیته محلول می‌توان از آن مدل استفاده کرد. هر چه مقدار نانوذرات در محلول افزایش می‌یابد میزان تخریب افزایش می‌یابد. افزایش در میزان تخریب باعث کاهش بیشتر وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته نمونه‌های پلیمری می‌شود. همچنین مشاهده شده است که با افزایش توان UV نیز سرعت تخریب نمونه‌ها افزایش می‌یابد.

کلیدواژه: پلی وینیل پیرولیدون، تخریب، ویسکوزیته، نانوذرات TiO_2

۱- مقدمه:

در روش ویسکومتری، تفاوت در ویسکوزیته محلول‌های پلیمری قبل از تخریب (نمونه اولیه) و بعد از تخریب می‌تواند معیاری از میزان تخریب پلیمر به حساب بیاید. بنابراین، بزرگی اختلاف ویسکوزیته محلول پلیمر اولیه و نمونه تخریب شده شدت پدیده تخریب را نشان خواهد داد.

لازم به ذکر است که در کنار روش ویسکومتری، می‌توان از سایر روش‌های طیف سنجی نظیر FTIR، HNMR و ... و همچنین از تکنیک‌های کروماتوگرافی HPLC، GPC و سایر روش‌های موجود در پیش بینی میزان تخریب و اثرات آن بر روی گروه‌های عاملی پلیمر و یا تغییرات رخ داده در وزن مولکولی نمونه‌ها استفاده نمود [۵].

هدف از این کار پژوهشی، بررسی میزان تخریب فتوکاتالیتیکی پلی وینیل پیرولیدون در حضور نانوذرات TiO_2 میباشد. هم چنین به بررسی اثر توان امواج ماوراء بنفش بر روی سرعت تخریب پلیمر خواهیم پرداخت.

۲- بخش تجربی:**۲-۱- مواد**

پلی وینیل پیرولیدون با وزن ۱۳۰۰۰۰۰ از شرکت Across تهیه شده است و از آب مقطر تهیه شده از سرم سازی شهید قاضی به عنوان حلال استفاده کردیم. نانوذرات تیتانیوم دی اکسید را نیز از شرکت نانو سبز تهران تهیه نمودیم.

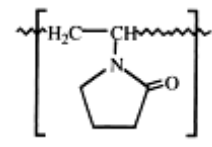
۲-۲- روش‌ها

محلول با غلظت ۵ گرم بر لیتر از پلی وینیل پیرولیدون را تهیه نمودیم و در آزمایش‌های جداگانه در حضور ۰/۱ الی ۰/۶ گرم از نانوذرات تحت توان‌های مختلف ۳۰ و ۶۰ وات از نور UV قرار دادیم. تغییرات ویسکوزیته را با استفاده از ویسکومتر مورد بررسی قرار دادیم.

۲-۳- مدل ویسکومتری

برای تعیین میزان تخریب التراسونیک محلول‌های پلی وینیل پیرولیدن تابش دهی شده، در طول مدت تابش دهی در بازه‌های زمانی ثابت و معین از محلول نمونه برداری کرده و نمونه‌ها را ویسکومتری کردیم. که برای انجام ویسکومتری، دمای

پلی وینیل پیرولیدون پودر سفید رنگ و جاذب رطوبت است که فیلم‌های سخت و شفاف تشکیل می‌دهد. این پلیمر در شرایط معمولی، هم به حالت جامد و هم به حالت محلول پایدار است و پلیمر خشک در شرایط عادی بدون تخریب یا تغییر در ساختمان قابل نگهداری است [۱]. ساختار این ترکیب حاوی گروه‌های متیلن آبگریز و گروه آمید به شدت آب دوست است، در نتیجه به علت توازن خاصیت آبگریزی - آبدوستی، این پلیمر در انواع حلال‌های آلی و در آب محلول است و این خاصیت موجب شده است که این پلیمر در حلال‌های بی‌نهایت هیدروفیل مانند آب تا مایعات آب‌گریزی مانند بوتانول حل می‌شود [۲]. این ترکیب از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد وینیل پیرولیدون در آب یا ایزوپروپیل الکل بدست می‌آید که منجر به تولید ساختار زنجیره‌ای پلی وینیل پیرولیدون می‌گردد که ساختار وینیل پیرولیدون و پلی وینیل پیرولیدون در شکل (۱) نشان داده شده است [۳].



شکل (۱) ساختار پلی وینیل پیرولیدون

تخریب پلیمرها در سه حالت مختلف می‌تواند انجام گیرد:
(۱) تخریب به حالت محلول که طی آن پلیمر در حلال مناسب حل شده و تخریب می‌شود.

(۲) تخریب به حالت توده‌ای که طی آن پلیمر به صورت توده‌ای در معرض عوامل تخریب کننده قرار می‌گیرد.

(۳) تخریب به حالت فیلم که طی آن پلیمر به کمک غلظت‌های مخصوص بر سطحی صاف مالیده می‌شود یا اینکه در یک حلال مناسب حل شده و قالب‌گیری می‌شود و بصورت یک فیلم نازک تخریب می‌شود [۴].

برای بررسی میزان تخریب، روش‌های آنالیز نمونه را بر روی باقیمانده‌های پلیمر ناشی از تخریب اعمال می‌کنند. برای مثال

که در رابطه با لا α و K ثابت‌های مارک-هوینگک بوده و $\Delta\eta$ و تابع $\Gamma(1+\alpha)$ بصورت زیر تعریف می‌شوند.

$$\Gamma(1+\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha} dx \quad (6)$$

$$\Delta\eta = (\eta_{sp} - L\eta_r)^{-\frac{1}{2\alpha}} \quad (7)$$

از جا گذاری رابطه (۵) در رابطه (۴) خواهیم داشت:

$$\Delta\eta^{1-n} - \Delta\eta_0^{1-n} = (1-n) \left[\frac{\sqrt{2}}{(1+\alpha)\Gamma(1+\alpha)KC^{1+\alpha}} \right]^{\frac{1-n}{\alpha}} kt \quad (8)$$

که برای سادگی رابطه (۷) را می‌توان به صورت زیر نوشت.

$$\Delta\eta^{1-n} - \Delta\eta_0^{1-n} = k' t \quad (9)$$

که مقدار k' برابر است با:

$$k' = (1-n) \left[\frac{\sqrt{2}}{(1+\alpha)\Gamma(1+\alpha)KC^{1+\alpha}} \right]^{\frac{1-n}{\alpha}} k \quad (10)$$

که در روابط فوق k' و k و n به ترتیب ثابت سرعت ظاهری واکنش، ثابت سرعت واکنش و درجه واکنش نسبت به غلظت مولی پلیمر می‌باشند.

۴- نتایج و بحث:

۴-۱- بررسی تغییرات ویسکوزیته نسبی

میزان تغییرات ویسکوزیته نسبی نسبت به زمان تابش دهی برای نمونه‌های پلیمری قرار گرفته تحت تابش ۳۰ وات در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تابش دهی ویسکوزیته نسبی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. هم چنین با افزایش مقدار نانوذرات نیز این کاهش بیشتر مشهود است. افزایش میزان تخریب بر اساس این واقعیت استوار است که نانوذرات تیتانیوم دی اکسید پراکنده شده در محلول پلیمر در اثر قرار گرفتن تحت تاثیر نور

دستگاه را در 25°C تثبیت کرده و سپس زمان عبور محلول‌های تخریب شده و حلال خالص را اندازه گیری کردیم و بعد آن با استفاده از روابط زیر ویسکوزیته نسبی و ویسکوزیته ویژه را برای محاسبات مورد نیاز بدست آوردیم. در رابطه (۱) t_0 و t به ترتیب زمان عبور حلال خالص و زمان عبور محلول می‌باشند.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

۳- مدل سینتیکی

مطابق این مدل سرعت تخریب پلیمر را می‌توان بصورت تعداد مول‌های شکسته شده در یک لیتر و در واحد زمان تعریف کرد و از آنجا که با شکستن یک زنجیر پلیمر، دو زنجیر پلیمر با جرم مولکولی پایین‌تر ایجاد می‌شود. پس معادله تخریب را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$\frac{dM}{dt} = kM^n \quad (3)$$

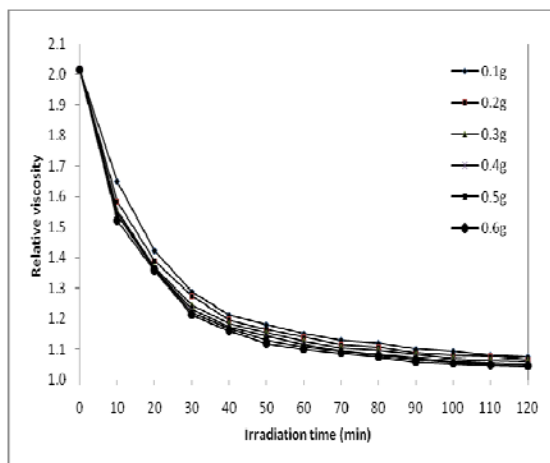
که در آن M غلظت مولی کل بوده و k و n به ترتیب ثابت سرعت واکنش و درجه واکنش تخریب نسبت به غلظت مولی کل پلیمر می‌باشد. با توجه به روند کلی داده‌های تجربی بدست آمده، معلوم می‌شود که سرعت تخریب با افزایش غلظت محلول کاهش یافته است، بنابراین مقدار n بایستی کوچک‌تر از یک و یا منفی باشد.

به علت شکسته شدن مولکول‌هایی با جرم مولکولی بالا به مولکول‌هایی با جرم مولکولی پایین، تعداد مولکول‌ها افزایش یافته و در نتیجه غلظت مولی کل محلول پلیمر افزایش می‌یابد و ما از روند تغییرات غلظت مولی در معادله سرعت استفاده می‌کنیم که جواب دیفرانسیلی معادله (۳) به صورت زیر می‌باشد.

$$M^{1-n} - M_0^{1-n} = (1-n)kt \quad (4)$$

که در این رابطه M_0 مولاریته محلول اولیه بوده و M غلظت مولی کل در زمان‌های مختلف در طول مدت تابش دهی است و مقدار آن در هر لحظه از رابطه (۵) بدست می‌آید.

$$M = \left[\frac{(1+\alpha)\Gamma(1+\alpha)KC^{1+\alpha}}{\sqrt{2}} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \Delta\eta \quad (5)$$



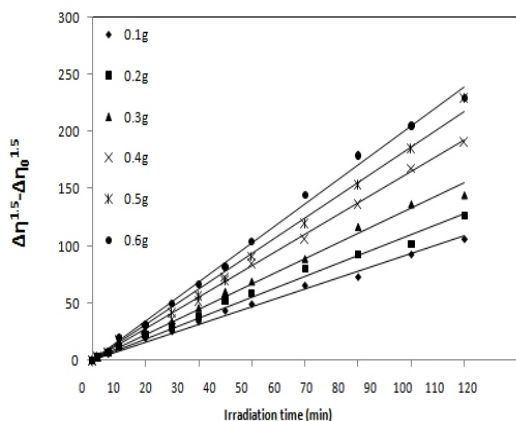
شکل (۳) تغییرات ویسکوزیته نسبی نمونه‌ها در توان ۶۰ وات و در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید.

۴-۲- بررسی تغییرات سرعت

همان طور که در بخش ۳ گفته شد، برای تعیین ثابت سرعت تخریب می‌توان از رابطه (۹) ثابت‌های سرعت ظاهری تخریب را بدست آورد. با جایگذاری مرتبه واکنش در رابطه (۹)، رابطه (۱۱) حاصل خواهد شد.

$$\Delta\eta^{1.5} - \Delta\eta_0^{1.5} = k' t \quad (11)$$

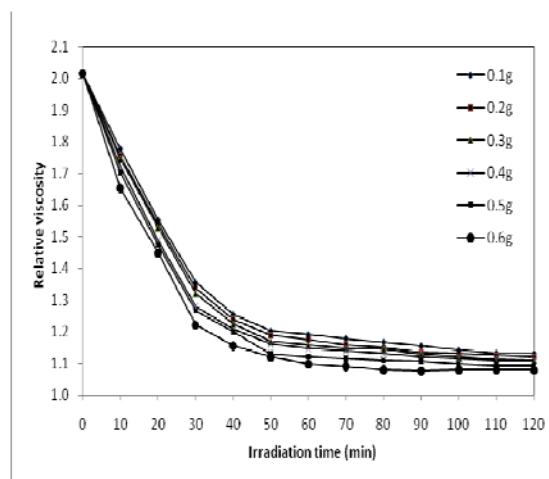
از رسم نمودار $\Delta\eta^{1.5} - \Delta\eta_0^{1.5}$ بر حسب زمان تابش دهی شکل (۵) و (۶) به ترتیب برای توان های ۳۰ و ۶۰ وات بدست آمده است. از مقایسه این دو شکل می‌توان تاثیر افزایش توان در سرعت تخریب را بهتر مشاهده کرد.



شکل (۵) تغییرات $\Delta\eta^{1.5} - \Delta\eta_0^{1.5}$ نسبت به زمان برای حالتی که توان ۳۰ وات است.

ماوراء بنفش الکترون‌ها و حفره‌هایی را در محلول ایجاد می‌کند [۶].

این سیستم الکترون-حفره بوجود آمده موجب تخریب پلی وینیل پیرولیدون می‌شود.



شکل (۲) تغییرات ویسکوزیته نسبی نمونه‌ها در توان ۳۰ وات و در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید.

شکل (۳) تغییرات ویسکوزیته نسبی در مقابل زمان تابش دهی را برای نمونه‌های قرار گرفته تحت تابش نور ماوراء بنفش با توان ۶۰ وات را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش توان تابش، میزان کاهش ویسکوزیته نسبی افزایش می‌یابد. این قضیه از این ناشی می‌شود که با افزایش توان تابش ماوراء بنفش، میزان تولید الکترون-حفره افزایش یافته و فرایند تخریب را تسریع می‌کند. از طرفی با افزایش توان تابش در زمان مشابه، ویسکوزیته نسبی کاهش بیشتری را نشان می‌دهد. از طرفی با افزایش مقدار نانوذرات در محیط، سینترژیسم بین نور و ذرات نیمه هادی نانو تیتانیوم دی اکسید به افزایش سرعت و میزان پدیده تخریب کمک می‌کند [۷].

[1] Cheng-yi Lii , Chun-Hsien Chen, An-I Yeh, Vivian M.-F. Lai. Preliminary study on the degradation kinetics of agarose and arrageenans by ultrasound. Food Hydrocolloids 13, 477-481, 1999.

[2] Masselin I, chasseray X, Durand-Bourlier L , Laine J.M , Syzaret P.Y, Lemordant D, Effect of sonication on polymeric membranes, J, Membr. sci., 181, 213-220, 2001.

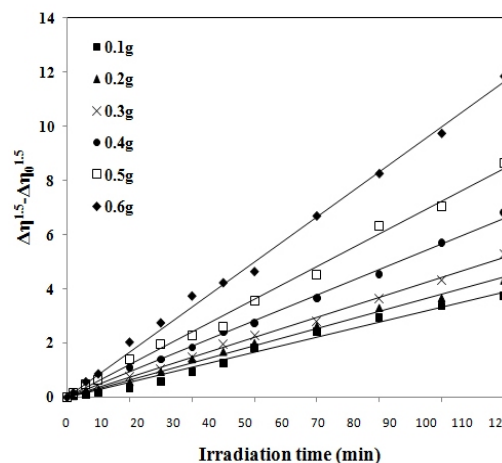
[3] Satoshi Horikoshi, Hisao Hidak, Nick, Serpone b- Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions V. Photomineralization of lactam ring-pendant polyvinylpyrrolidone at titania/water interfaces, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 138 , 69-77, 2004.

[4] Allen, N., Edge, M., Fundamental of polymer Degradation and Stabilization , Elsevier Science Publisher Ltd, Englan, 1992.

[5] Allen, N., Edge ,M ., Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes: comparison with metallocene polymer, Polymer Degradation and Stability , 3, 363, 2009.

[6] Ling Zan, Lihong Tian, Zhongshi Liu, Zhenghe Peng, A new polystyrene-TiO₂ nanocomposite film and its photocatalytic degradation, Applied Catalysis A: General 264, 237-242, 2004.

[7] Gang Liu, Hai Liu, Yong Liu, Shiyu He, The degradation of DGEBA/DICY under 10 0 keV proton irradiation, Polymer Degradation and Stability 96, 732, 2011.



شکل (۶) تغییرات $\Delta\eta^{1.5} - \Delta\eta_0^{1.5}$ نسبت به زمان برای حالتی که توان ۶۰ وات است.

۵- نتیجه گیری:

نتیجه اصلی که از این کار پژوهشی گرفته شده است بر مبنای مدل سینتیکی و داده‌های ویسکوزیته قابل توجیه است. با افزایش توان تابش دهی، میزان تخریب افزایش یافته و ویسکوزیته نسبی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. اثر افزایش مقدار نانوذرات در کنار توان تابش دهی UV نیز ایجاد یک اثر سینرژسم در فرایند تخریب می‌کند و باعث تسریع در تخریب نمونه‌ها می‌شود.